

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09290160 A**

(43) Date of publication of application: **11 . 11 . 97**

(51) Int. Cl

**B01J 27/053  
C10G 35/085**

(21) Application number: **08130763**

(22) Date of filing: **26 . 04 . 96**

(71) Applicant: **SEKIYU SANGYO KASSEIKA  
CENTER MITSUBISHI OIL CO  
LTD**

(72) Inventor: **HASHIMOTO YASUTSUGU  
MATSUMOTO TAKANARI  
KUMADA FUMIO**

**(54) CATALYST FOR ISOMERIZING SOFT PARAFFIN  
AND ITS USAGE**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce paraffin without decomposition by a method in which a catalyst for isomerizing soft paraffin is synthesized by a process in which complex metal hydroxide containing zirconium hydroxide etc., as indispensable components is synthesized by a precipitation method, after being subjected to sulfate root treatment, burned, and made to support group VIII metal.

SOLUTION: In a preparation of a catalyst for isomerizing light paraffin used in a method in which soft paraffin

containing at least 5vol.% of 7-8C paraffin which is obtained in a petroleum refining process is isomerized under hydrogen pressure to produce a gasoline-blending material source of a high octane value and small sensitivity, complex metal hydroxide containing zirconium oxide or zirconium as an indispensable component is synthesized by a precipitation method, after being subjected to sulfate root treatment, burned at 550-750°C, and is made to support group VIII metal. In this process, platinum or palladium is used as the group VIII metal, and sulfuric acid or ammonium sulfate is used as the sulfate root raw material.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-290160

(43) 公開日 平成9年(1997)11月11日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 27/053			B 0 1 J 27/053	Z
C 1 0 G 35/085		9279-4H	C 1 0 G 35/085	

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平8-130763	(71) 出願人	590000455 財団法人石油産業活性化センター 東京都港区虎ノ門四丁目3番9号
(22) 出願日	平成8年(1996)4月26日	(71) 出願人	000005991 三菱石油株式会社 東京都港区港南一丁目6番41号
		(72) 発明者	橋本 康嗣 神奈川県川崎市宮前区小台一丁目17番1号
		(72) 発明者	松本 隆也 神奈川県川崎市中原区上小田中1720番地
		(72) 発明者	熊田 文雄 神奈川県横浜市港南区大久保三丁目21番19号
		(74) 代理人	弁理士 坂口 信昭

(54) 【発明の名称】 軽質パラフィンの異性化触媒とその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明の課題は、環境問題から芳香族含有量の少ないガソリンを製造するために、炭素数7～8のパラフィンを分解することなく異性化する触媒を開発することである。

【解決手段】 炭素数7～8のパラフィンを5容量%以上含有する軽質パラフィンを、水素圧下で異性化する方法において、金属水酸化物を硫酸根処理した後、550～750℃で焼成し、次に第V I I I族金属を担持した触媒を用いて、300℃以下の反応温度で実施することによる軽質パラフィンの異性化方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素数7～8のパラフィンを5容量%以上含有する軽質パラフィンを水素圧下で異性化する方法に用いられる軽質パラフィンの異性化触媒において、該異性化触媒が、水酸化ジルコニウム又はジルコニウムを必須金属成分として含む複合金属水酸化物を沈殿法により合成し、これを硫酸根処理した後、550～750℃で焼成し、次に第ⅤⅠⅠ族金属を担持した触媒であることを特徴とする軽質パラフィンの異性化触媒。

【請求項2】炭素数7～8のパラフィンを5容量%以上含有する軽質パラフィンを水素圧下で異性化する方法において、水酸化ジルコニウム又はジルコニウムを必須金属成分として含む複合金属水酸化物を沈殿法により合成し、これを硫酸根処理した後、550～750℃で焼成し、次に第ⅤⅠⅠ族金属を担持した触媒を用いて、300℃以下の反応温度で実施することを特徴とする軽質パラフィンの異性化方法。

【請求項3】第ⅤⅠⅠ族金属が白金またはパラジウムである請求項1記載の軽質パラフィンの異性化触媒。

【請求項4】第ⅤⅠⅠ族金属が白金またはパラジウムである請求項2記載の軽質パラフィンの異性化方法。

【請求項5】硫酸根原料が硫酸または硫酸アンモニウムである請求項2又は4記載の軽質パラフィンの異性化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素数4～8の軽質パラフィンを異性化する方法、特に石油精製工程において得られる炭素数7～8のパラフィンを含む直留軽質ナフサを異性化し、高オクタン価かつセンシティビティの小さい良質なガソリン混合材を製造する方法に用いられる軽質パラフィンの異性化触媒とその使用方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来の軽質パラフィンの異性化技術は、炭素数4～6の軽質パラフィンを対象としてきた。炭素数4～6の軽質パラフィンの骨格異性化反応には、酸性触媒が用いられるが、骨格異性化反応は酸性触媒反応の中でも最も強い酸点を必要とする反応である。そのため酸強度の高い触媒が各種研究開発されてきた。その中で、これまで軽質パラフィンの異性化触媒として実用化されているのは、塩素賦活白金アルミナ触媒、白金担持ゼオライト触媒、フリーデルクラフツ触媒である。

【0003】異性化触媒は、工業的には塩素賦活白金アルミナ触媒及び白金担持ゼオライト触媒が主に使用されている。塩素賦活白金アルミナ触媒は非常に酸強度が高く、反応温度は150℃前後で用いられる。白金担持ゼオライト触媒については、やや酸強度が低いため、十分な活性を発揮するためには250℃程度を必要とする。白金担持ゼオライト触媒の方が反応温度が高いため、や

や異性化率が低く、製品のオクタン価も低い傾向がある。フリーデルクラフツ触媒は腐食性の問題や取扱の難しさのために現在ではほとんど使われていない。

【0004】その他にも、工業化はされていないが、多くの触媒系が研究されている。チタニア、ジルコニア、ハフニア、酸化すず、酸化鉄、アルミナ等各種酸化物については硫酸処理することにより、強い酸点の発現することが見出され、異性化触媒としての利用も検討されている（特公昭59-6181、特公昭59-40056）。特開昭61-68137、特開昭61-68138では、必要により金属担持を行い、触媒活性の安定性を改良することもできると述べられている。最近、ジルコニアに鉄及びマンガンを添加することによりさらに酸強度が高められるとの報告がある（米国特許4918041）。

【0005】またEnergy & Fuels誌、第4巻、第4号、372ページ（1990）には、ジルコニウムとハフニウムの混合触媒が述べられている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】硫酸根処理酸化物触媒は固体超強酸として軽質パラフィンの異性化反応に高い活性を示すが、従来の原料油より重質な炭素数7～8のパラフィンを原料油とする場合に従来の炭素数4～6のパラフィンと同じ条件で反応させると、分解活性が高く、炭素数7～8のパラフィンはほとんどが分解する。従って従来は炭素数7～8のパラフィンは蒸留で分離し、炭素数4～6のパラフィンのみ異性化反応用に用いられてきた。蒸留で分離した炭素数7～8のパラフィンは接触改質反応で芳香族化してオクタン価を高め、ガソリン材源としてきた。しかし、環境問題から芳香族含有量の少ないガソリンが求められるようになり、芳香族の少ないガソリンを製造するために、炭素数7～8のパラフィンを分解することなく異性化する触媒が求められるようになってきた。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、炭素数7～8のパラフィンを5容量%以上含有する軽質パラフィンの異性化反応を、極力低温かつ腐食性のない触媒にて実施する方法を鋭意研究した結果、水酸化ジルコニウム又はジルコニウムを必須金属成分として含む複合金属水酸化物を沈殿法により合成し、これを硫酸根処理した後、550～750℃で焼成し、次に第ⅤⅠⅠ族金属を担持した触媒を用いて、300℃以下の反応温度で実施することにより、炭素数7～8のパラフィンの異性化反応が、高選択率で進行することを見出したものである。

【0008】即ち、本発明の上記課題を解決する手段は、

1. 炭素数7～8のパラフィンを5容量%以上含有する軽質パラフィンを水素圧下で異性化する方法に用いられ

る軽質パラフィンの異性化触媒において、該異性化触媒が、水酸化ジルコニウム又はジルコニウムを必須金属成分として含む複合金属水酸化物を沈殿法により合成し、これを硫酸根処理した後、550～750℃で焼成し、次に第V I I I族金属を担持した触媒であることを特徴とする軽質パラフィンの異性化触媒、

2. 炭素数7～8のパラフィンを5容量%以上含有する軽質パラフィンを水素圧下で異性化する方法において、水酸化ジルコニウム又はジルコニウムを必須金属成分として含む複合金属水酸化物を沈殿法により合成し、これを硫酸根処理した後、550～750℃で焼成し、次に第V I I I族金属を担持した触媒を用いて、300℃以下の反応温度で実施することを特徴とする軽質パラフィンの異性化方法、

3. 第V I I I族金属が白金またはパラジウムである前記1記載の軽質パラフィンの異性化触媒、

4. 第V I I I族金属が白金またはパラジウムである前記2記載の軽質パラフィンの異性化方法、

5. 硫酸根原料が硫酸または硫酸アンモニウムである前記2又は4記載の軽質パラフィンの異性化方法、である。

【0009】以下、本発明を説明する。

【0010】

【発明の実施の形態】石油精製工程における軽質パラフィンは、常圧蒸留装置において最も軽質な液体成分として留出してくるもので、10%程度のナフテンや1%程度のベンゼン等を含み、軽質ナフサと呼ばれる。軽質ナフサの沸点範囲は通常30～100℃であり、炭素数4～6の炭化水素からなり、オクタン価は50～70RON程度と市販ガソリンのオクタン価90～100RONに比べると非常に低い。このため異性化反応を行い、80～90RONに上昇させると異性化ガソリンとなり、ガソリン基材として大幅に混合量を増やすことができる。また異性化ガソリンはリサーチ法オクタン価とモーター法オクタン価の差（センシティブティ）が小さいのでこの点でもガソリン基材として優れる。

【0011】本発明の原料である軽質パラフィンは、炭素数4～8の鎖状炭化水素であり炭素数7～8のパラフィンを5容量%以上含有するものである。従来は炭素数7～8のパラフィンは蒸留で分離し、炭素数4～6のパラフィンのみ異性化反応に用いられてきた。蒸留で分離した炭素数7～8のパラフィンは接触改質反応で芳香族化してオクタン価を高め、ガソリン基材としてきた。しかし、環境問題から芳香族含有量の少ないガソリンが求められるようになり、芳香族の少ないガソリンを製造するために炭素数7～8のパラフィンを分解することなく異性化する触媒が求められるようになってきた。n-C7の沸点は98℃、n-C8の沸点は126℃なので、本発明の軽質ナフサの沸点範囲は30～130℃である。

【0012】原油から蒸留により分けられた軽質ナフサは、50～200ppmの硫黄分を含み、異性化反応において硫黄分は触媒毒となるので、脱硫装置で処理して硫黄分0～1ppmまで下げる。軽質ナフサの脱硫装置は当業者には周知であり、脱硫反応は容易な反応として実施される。

【0013】脱硫された軽質ナフサは、異性化触媒の充填された反応器を通して異性化され、オクタン価が高められる。異性化反応は、炭素数の多い程進み易く、炭素数7～8のパラフィンは容易に異性化する。それに対し炭素数4～5のパラフィンは反応し難く、反応温度にして50～100℃の高い温度を必要とする。炭素数6のパラフィンは中間的な反応性を示す。そこで炭素数4～8のパラフィン混合物の場合、同一条件で反応させると炭素数7～8のパラフィンが最初に異性化し、炭素数4～6のパラフィンは、後から反応する。炭素数4～6のパラフィンが異性化する条件では、異性化した炭素数7～8のパラフィンは分解し易いため、さらに分解反応を起こし炭素数2～6のパラフィンへと変化する。炭素数4～6のパラフィンは異性化反応後も分解し難いため、異性体として留まる。この結果炭素数7～8のパラフィンが多い程、液収率が低下し、経済性を悪化させることになる。

【0014】本発明の触媒は、炭素数7～8のパラフィンの異性化反応を促進し、分解反応を極力抑制して液収率を増加させ、経済性を向上させることを狙ったものである。本発明の触媒の製造工程は、原料金属塩を加水分解して金属水酸化物を得て、その金属水酸化物を硫酸根処理した後、550～750℃で焼成し、最後に第V I I I族金属を担持する。

【0015】原料金属水酸化物の種類としては、水酸化チタニウム、水酸化ジルコニウム、水酸化ハフニウム、水酸化ズル、水酸化鉄、水酸アルミニウム等の単品やこれらを2種類以上混合した複合水酸化物、さらに水酸化ジルコニウムに鉄及びマンガンを添加することで活性を高めた化合物等が挙げられる。

【0016】特に好ましいのは水酸化ジルコニウムと、水酸化ジルコニウムを主体に他の金属水酸化物を混合した水酸化ジルコニウム系複合金属水酸化物である。以下水酸化ジルコニウムを例に述べる。

【0017】金属水酸化物を生成するための原料金属塩としては、水溶性金属塩であればいかなるものでも使用できる。例えば、ジルコニウム塩としてはオキシ塩化ジルコニウム、オキシ硫酸ジルコニウム、オキシ硝酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム等がある。

【0018】原料となるジルコニウム塩を目的量水に溶かして水溶液とし、アルカリ性水溶液を添加することによって水酸化ジルコニウムの沈殿が生成する。原料水溶液は通常pH1～6の酸性であり、沈殿はpH7以上の

塩基性になると生成し始める。通常沈殿形成はpHは7～10の範囲で行われるが、pH7.5～9.0の範囲がより好ましい。理由は明らかではないが、この範囲より外れると触媒活性が著しく低下する。これはpH7.5より下では、水酸化物沈殿粒子を生成する加水分解反応が不十分であり、pH9より高いと水酸化物粒子の生成速度が非常に速く結晶形の不均一な沈殿を形成するものと推定している。また操作上も、pH7.5より下では、水酸化物沈殿粒子の大きさが非常に小さく、沈殿に長時間懸かると共に分離操作において濾紙を通過したり、逆に目詰まりを起こし易い問題がある。また、ジルコニウムを含む複合金属水酸化物を生成させる場合もジルコニウム塩と同様な操作で沈殿形成はpH7～10の範囲で行われる。

【0019】加水分解するためのアルカリ性水溶液としては、乾燥及び焼成の処理を経て最終的に触媒上に残存しないものが好ましく、アルカリ金属及びアルカリ土類金属水酸化物の水溶液は好ましくない。乾燥及び焼成により脱離分解し、触媒上に残らないアンモニア水溶液は最も望ましいものである。また加熱により分解し、アンモニアを生成する尿素やヘキサメチレンテトラミンのようなアンモニア前駆体を含有する水溶液を使用することもできる。

【0020】生成した沈殿は約1日静置して熟成させた後、濾過する。濾過した沈殿物は、濾液に使用した塩の塩素イオン、硝酸イオン等の陰イオンが流出してなくなるまでよく蒸留水で洗浄する。洗浄後100～150℃の温度で、1～20時間乾燥すると金属水酸化物を得る。

【0021】乾燥後、金属水酸化物の硫酸根処理を行う。硫酸根処理は上記操作で得た粉末に、水に溶かした硫酸塩を添加して静置し、濾過ないし自然乾燥することで行われる。硫酸根溶液の濃度は必要な活性により、0.1～1.0Nの濃度範囲のものをを用いる。より好ましくは0.5～3Nである。

【0022】硫酸根を持つ化合物としては、硫酸、硫酸アンモニウム、硫酸ナトリウム、硫酸カリウム等、各種の水溶性の硫酸塩を用いることができる。特に好ましいのは、焼成処理後、触媒上に金属の残らない硫酸、硫酸アンモニウムである。

【0023】硫酸根処理後、焼成する。焼成により金属水酸化物は脱水縮合して金属酸化物になる。その過程の中で硫酸根は金属酸化物中に取り込まれ、強い電子吸引性を発揮して金属酸化物上にある水酸基のプロトンを活性化し、その酸強度を高めているものと推測される。焼成温度は水酸化ジルコニウムの場合、550～750℃の温度範囲が好ましい。550℃より低温では、硫酸根が十分活性化されないため活性が低く、750℃より高温では担体の結晶系が変化して、表面積の低下と共に硫酸根が減少し、やはり活性は下がる。焼成時間は1～2

0時間である。水酸化ジルコニウムを含む複合金属水酸化物の焼成温度も水酸化ジルコニウムと同じく550～750℃の範囲である。

【0024】最後に焼成処理後の硫酸根処理酸化物に対し、金属担持を行う。金属担持と硫酸根処理の順番は、従来の炭素数4～6のパラフィンの異性化反応にはほとんど影響を与えない。これは炭素数4～6のパラフィンの異性化反応が主反応で、分解反応がほとんど起きないためと考えられる。これに対し炭素数7～8のパラフィンでは、分解反応も起き易いので、分解反応に対し、金属担持と硫酸根処理の順番が影響を与えると考えられる。

【0025】本発明の方法の後から金属担持する方が分解反応を抑制する理由は明白ではないが、担持の順序により金属の分散状態や金属粒子の大きさ等が変化し、炭素数7～8のパラフィンの異性化反応と分解反応に影響を与えているものと推定される。

【0026】担持される金属は水素活性化能の高い第V I I I族金属が好ましい。担持される第V I I I族金属としては、Fe、Co、Ni、Ru、Rh、Pd、Ir、Pt等が挙げられる。金属は、水素分子を活性化し触媒表面に水素を供給するスピルオーバーの役割を担う。スピルオーバー水素は、酸性点における異性化反応にも関係し、分解反応を抑制し触媒上のコーク前駆体を除去する作用を持つと言われる。

【0027】第V I I I族金属の中でもスピルオーバー能力の高いのはPdとPtである。他の金属はやや活性が低いので、担持量を多く必要とし、担持量が多いと酸性活性を低下させる等の悪影響がある。金属担持量は0.01～3重量%、より好ましくは、0.05～1重量%である。

【0028】金属の担持方法は、当業者に周知の水溶液中における含浸法、イオン交換法が代表的な方法であるが、担持体上に高分散かつ均一に担持できる方法であればいかなる方法でもよい。

【0029】また担持に際して使用する金属化合物は、塩化物、臭化物、ヨウ化物、硫酸塩、硝酸塩、アンミン錯体、錯塩等各種の水溶性塩のいずれも使用できる。金属担持した触媒は、100～150℃の温度で、1～20時間乾燥する。

【0030】反応前処理は、反応開始前に水素流通下、200～500℃で1～5時間実施される。この間に担持金属は還元される。

【0031】異性化反応の条件としては温度と圧力が重要である。異性化反応は、発熱量はわずかであるが、発熱反応なので熱力学的平衡上低温の方が有利なため、低温の方が好ましい。ただし低温ほど反応速度が遅くなるため、温度300℃以下、50℃以上、より好ましくは250℃以下、100℃以上で実施される。

【0032】圧力については、異性化反応は熱力学的平

衡上圧力に依存しない反応であるが、水素圧力の高い方が、反応速度が速く、また望ましくない副反応である分解反応が抑制され、さらにコーク生成が減少し触媒の活性低下が少ない等の利点があるので5 Kg/cm<sup>2</sup>以上が望ましい。一方圧力が高いほど設備費や加圧動力費が高くなるので、100 Kg/cm<sup>2</sup>以下が望ましい。即ち好ましい圧力範囲は、5~100 Kg/cm<sup>2</sup>、より好ましくは10~80 Kg/cm<sup>2</sup>である。

#### 【0033】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明の趣旨を逸脱しない限り本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### 【0034】（実施例）

##### （1）触媒Aの調製

水酸化ジルコニウムを次のようにして合成した。オキシ塩化ジルコニウム50gをイオン交換水750gに溶解し、攪拌しながら、28%アンモニア水を添加し、pH 8.0に調整する。約1日静置熟成した後、生成した沈澱をろ別し、ろ液の塩素イオンが検出されなくなるまでイオン交換水で洗浄する。洗浄後110℃で20時間乾燥し、水酸化ジルコニウムを得た。次に、水酸化ジルコニウム40gに対し、1N硫酸100mlを添加し、室温で乾燥させて、硫酸根処理を行った。これを110℃で2~3時間乾燥させた後、650℃で1時間焼成した。焼成後の硫酸根処理酸化ジルコニウム30gをビーカーに入れ、これに、白金0.34重量%を含有するヘキサクロロ白金酸水溶液450mlを添加する。蒸発乾固後、110℃で20時間乾燥、最後に450℃で3時間焼成して、0.5重量%白金担持硫酸根処理触媒を得た。これを触媒Aとする。

##### 【0035】（2）触媒B、Cの調製

触媒Aの調製において、硫酸処理後の焼成温度を600\*

原料油

n-ヘキサン

	触媒A	触媒B	触媒C	触媒D	触媒E	触媒F	触媒G
転化率 %	68.3	66.5	69.2	66.2	67.4	62.8	60.9
収率 %							
C5以下	1.2	0.6	0.9	0.5	0.7	0.6	0.4
2,2-DMB	3.3	3.2	3.5	2.8	3.4	2.9	2.7
2,3-DMB	6.9	6.6	6.4	6.8	6.0	5.7	4.9
2-MP	33.1	33.5	33.8	33.4	34.2	31.6	30.3
3-MP	23.8	22.6	24.6	22.7	23.1	22.0	22.6
n-C6	31.7	33.5	30.8	33.8	32.6	36.2	39.1

【0042】

\*℃、700℃としただけで他の操作はまったく同様に実施する。これを触媒B、Cとする。

##### 【0036】（3）触媒Dの調製

触媒Aの調製において、1N硫酸の代わりに1N硫酸アンモニウムを用いただけで他の操作はまったく同様に実施する。これを触媒Dとする。

##### 【0037】（4）触媒Eの調製

触媒Cの調製において、ヘキサクロロ白金酸水溶液を添加する代わりに、0.2重量%パラジウム含有テトラアンミンパラジウムトリクロライド水溶液を用いただけで他の操作はまったく同様に実施する。これを触媒Eとする。

##### 【0038】（5）触媒Fの調製

触媒Aの調製において、オキシ塩化ジルコニウム50gと同時に硝酸ハフニウム20gを加えただけで他の操作はまったく同様に実施する。これを触媒Fとする。

##### 【0039】（6）触媒Gの調製

触媒Aの調製において、オキシ塩化ジルコニウム50gと同時に硝酸アルミニウム8gを加えただけで他の操作はまったく同様に実施する。これを触媒Gとする。

##### 【0040】（7）異性化反応

触媒A、B、C、D、E、F、Gを用い、n-ヘキサンとn-ヘプタンの純品及び脱硫軽質ナフサを原料油として異性化反応させた結果を表1、表2、表3に示す。反応器は通常の固定床流通式反応器を用い、触媒充填量は5gである。反応条件は、n-ヘキサンが温度200℃、n-ヘプタンが温度170℃、脱硫軽質ナフサが180℃で、圧力5 Kg/cm<sup>2</sup>、液空間速度10 ml/h・g-cat、水素比5 mol/molは共通である。

##### 【0041】

【表1】

【表2】

## 原料油

## n-ヘプタン

	触媒A	触媒B	触媒C	触媒D	触媒E	触媒F	触媒G
転化率 %	97.4	98.0	96.5	95.1	96.7	90.3	75.9
収率 %							
C6以下	54.7	46.9	42.7	44.7	44.7	40.2	33.2
i-C7	42.7	51.1	53.8	50.4	52.0	50.1	42.7
n-C7	2.6	2.0	3.5	4.9	3.3	9.7	24.1

【0043】

【表3】

## 脱硫酸質ナフサ

	反応原料	触媒A
C5以下		4.1
i-C5	12.3	15.7
n-C5	17.7	14.8
i-C6	12.4	37.2
n-C6	32.5	7.6
i-C7	2.9	4.9
n-C7	5.6	1.2
i-C8	0.6	0.8
n-C8	1.5	0.4
その他	14.5	13.3

【0044】（比較例）

（1）触媒aの調製

触媒Aの調製において、白金担持と硫酸根処理の操作の順番を入れ替え、硫酸根処理の前に白金担持を行い、他の操作はまったく同様に実施する。これを触媒aとする。

【0045】（2）触媒b、cの調製

触媒Aの調製において、硫酸根処理後の焼成温度を500℃、800℃とただけで他の操作はまったく同様に実施する。これを触媒b、cとする。

【0046】（3）触媒fの調製

触媒Fの調製において、白金担持と硫酸根処理の操作の順番を入れ替え、硫酸根処理の前に白金担持を行い、他の操作はまったく同様に実施する。これを触媒fとする。

【0047】（4）異性化反応

触媒a、b、c、fを用い、実施例と同一原料油、同一条件で異性化反応させた結果を表4、表5、表6に示す。

【0048】

【表4】

10

## 原料油

## n-ヘキサン

	触媒a	触媒b	触媒c	触媒f
転化率 %	68.1	42.4	37.3	61.9
収率 %				
C5以下	0.9	0.6	0.5	0.8
2,2-DMB	3.5	1.5	1.4	3.2
2,3-DMB	6.4	5.3	3.9	5.5
2-MP	33.8	18.5	17.3	31.4
3-MP	24.6	16.5	14.2	21.0
n-C6	31.9	57.6	62.7	38.1

【0049】

【表5】

## 原料油

## n-ヘプタン

	触媒a	触媒b	触媒c	触媒f
転化率 %	97.2	66.7	59.8	81.3
収率 %				
C6以下	75.3	42.7	33.2	52.2
i-C7	21.9	24.0	26.6	29.1
n-C7	2.8	33.3	40.2	18.7

【0050】

【表6】

## 脱硫酸質ナフサ

	反応原料	触媒A
C5以下		7.8
i-C5	12.3	15.5
n-C5	17.7	14.9
i-C6	12.4	37.0
n-C6	32.5	7.8
i-C7	2.9	2.4
n-C7	5.6	0.9
i-C8	0.6	0.4
n-C8	1.5	0.2
その他	14.5	13.1

【発明の効果】本発明によれば、従来より重質な炭素数  
7～8のパラフィンを分解することなく異性化すること

ができ、経済性が向上する。